

DOCKET NO.: 270573US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenji SUZUKI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13376

INTERNATIONAL FILING DATE: October 20, 2003

FOR: POLYOLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONCommissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-307541	22 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13376. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/531990

PCT/JP03/13376

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.03 4 DEC 2003

RECEIVED
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-307541
[ST. 10/C]: [JP2002-307541]

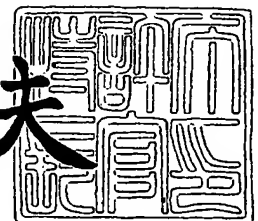
出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01934PP00

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 鈴木 憲司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 社地 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 前田 瑞穂

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I）とポリオレフィン系樹脂（II）を含有してなり、成形後に活性エネルギー線によって架橋を行うことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）がp-メチルスチレン単位であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項3】 活性エネルギー線として電子線を用いることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項4】 さらに光重合開始剤を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物から得られる成形品。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を含有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。本発明で得られるポリオレフィン系樹脂組成物は、柔軟性を有しつつ、特に耐熱性、力学的強度、耐溶剤性のバランスに優れ、電線被覆、各種ケーブルの被覆、チューブ、フィルムなどの用途に有効に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン系樹脂は、一般的に適度な耐熱性を持ち、柔軟性、耐溶剤性に優れるという特徴を生かして、電線被覆、ケーブル被覆、チューブ、ラミネート用フィルム、農業用フィルム、ストレッチ・ラップ用フィルム、接着フィルム、医療用フィルムなどのフィルム、農業用シートなどのシート用途、加工紙、射出成型用途、パイプ、結束テープ、フラットヤーン、繊維など広範囲の用途に使用されている。しかしながら、電線被覆、チューブ、フィルム、シートなどの用途においては、さらなる物性向上、例えば耐熱性や耐溶剤性の向上が要求されているのが現状である。

ポリオレフィン系樹脂に力学的強度、耐熱性、耐溶剤性を付与する方法として、ポリオレフィン系樹脂に架橋性モノマーを混合した架橋性ポリマー組成物に活性エネルギー線を照射する方法が知られている（特許文献1参照）。また、ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体、あるいはポリエチレンとスチレン系ブロック共重合体をブレンドする方法による試みがなされている（特許文献2参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-147671号公報

【特許文献2】

特開平11-130921号公報

【0004】

しかしながら、架橋性モノマーを混合し、活性エネルギー線を照射する特許文献1の方法は、架橋性ポリマー組成物に必ずしも十分な耐熱性や耐溶剤性を付与することができない。一方、ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体、あるいはポリエチレンとスチレン系ブロック共重合体を混合する特許文献2の方法においては、ポリエチレンにエチレン- α -オレフィン共重合体を混合しても耐熱性付与効果は小さい。また、ポリエチレンにスチレン系ブロック共重合体を混合した場合には、得られる組成物の耐溶剤性が悪化する傾向となる問題点も

有しており、必ずしも柔軟性と耐熱性のバランスのとれた組成物は得られていない。よって、電線被覆、チューブ、フィルムなどの用途において、柔軟性を有し、さらに力学的強度、耐熱性、耐溶剤性のバランスに優れた樹脂組成物が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかして、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、ポリオレフィン系樹脂の柔軟性を有しつつ、力学的強度、耐熱性、耐溶剤性のバランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記の目的は、

- ① 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）（以下、構造単位（a）と略称することがある）を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I）とポリオレフィン系樹脂（II）を含有してなり、成形後に活性エネルギー線によって架橋を行うことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物；
- ② 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）がp-メチルスチレン単位であることを特徴とする①のポリオレフィン系樹脂組成物；
- ③ 活性エネルギー線として電子線を用いることを特徴とする①または②のポリオレフィン系樹脂組成物；
- ④ さらに光重合開始剤を含有する①～③のいずれかのポリオレフィン系樹脂組成物；
- ⑤ ①～④のいずれかのポリオレフィン系樹脂組成物から得られる成形品；および

び、

⑥ ①～④のいずれかのポリオレフィン系樹脂組成物からなる層を含有する積層体；を提供することによって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成する付加重合系ブロック共重合体(I)は、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体である。

【0008】

重合体ブロックAにおいて、構造単位(a)を構成するアルキルスチレンとしては、例えば、アルキル基の炭素数が1～8であるo-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2,4-ジアルキルスチレン、3,5-ジアルキルスチレン、2,4,6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げることができる。より具体的には、構造単位(a)を構成するアルキルスチレンとしては、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、2,4,6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2,4-ジプロピルスチレン、3,5-ジプロピルスチレン、2,4,6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチ

レン、2, 4-ビス(クロロメチル)スチレン、3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン、2, 4, 6-トリ(クロロメチル)スチレン、o-ジクロロメチルスチレン、m-ジクロロメチルスチレン、p-ジクロロメチルスチレンなどを挙げることができる。

【0009】

重合体ブロックAは、構造単位(a)として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンのうちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。そのうちでも、構造単位(a)としては、p-メチルスチレン単位が架橋反応性に優れ、入手が容易な点から好ましい。

【0010】

また構造単位(a)以外の芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、中でもスチレン、 α -メチルスチレンからなる単位が好ましい。

【0011】

付加重合系ブロック共重合体(I)において、重合体ブロックAは熱可塑性エラストマーのハードセグメントに相当し、構造単位(a)におけるベンゼン環に結合したアルキル基は、活性エネルギー線の照射による静的な架橋反応により、重合体ブロックAからなるハードセグメントに架橋を導入する役割を有する。

【0012】

重合体ブロックAにおける構造単位(a)の割合は、重合体ブロックAの質量に対し1質量%以上であり、10質量%以上であるのが好ましく、40質量%以上であるのがより好ましく、さらにすべての単位が構造単位(a)からなってもよい。構造単位(a)の割合が1質量%未満であると、重合体ブロックAに架橋が十分に導入されず、得られるポリオレフィン系樹脂組成物において十分な力学的強度が発現しない。重合体ブロックAにおける構造単位(a)とそれ以外の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパー

状、テーパブロック状などのいずれの形態であってもよい。

【0013】

付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックAの含有量は10～40質量%が好ましい。10質量%より低い場合には架橋効果が十分に発現せず、十分な耐熱性、力学的強度を示さない傾向となる。また、40質量%より大きい場合、ポリオレフィン系樹脂組成物が十分な柔軟性を示さなくなる傾向となる。

【0014】

重合体ブロックAは、構造単位（a）を含む芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロックAの質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどを挙げることできる。

【0015】

本発明に用いる付加重合系ブロック共重合体（I）は、上記の構造単位（a）を含む芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックAの他に、構造単位（a）を含まない芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックを有していてもよい。

【0016】

一方、付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエンなどが挙げられる。重合体ブロックBはこれらの化合物の1種類のみから構成されていてもよいし、2種以上から構成されていてもよい。中でもブタジエン、イソプレンまたはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されているのが好ましい。なお、重合体ブロックBのミクロ構造の種類および含有量に特に制限はない。また、2種以上の化合物を併用した場合、それらの結合形態はランダム、テーパー

ド、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

【0017】

重合体ブロックBは、共役ジエン化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体(I)を構成する重合体ブロックBの合計質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、構造単位(a)を構成する前記したアルキルスチレン(好適にはp-メチルスチレン)などを挙げることができる。

【0018】

そのうちでも、重合体ブロックBは、イソプレン単位からなるポリイソプレンブロックまたは該イソプレン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンブロック；ブタジエン単位からなるポリブタジエンブロックまたは該ブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位からなるイソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックまたは該イソプレン単位およびブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された共重合体ブロックであることが好ましい。

【0019】

付加重合系ブロック共重合体(a)は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aで示されるペンタブロック共重合体などを挙げるができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体(A-B-A)が、付加重合系ブロック共重合体(a)の製造の容易性、

柔軟性などの点から好ましく用いられる。

【0020】

本発明において使用するブロック共重合体（I）の数平均分子量は特に制限されないが、好ましくは30000～1000000の範囲であり、より好ましくは40000～300000の範囲である。なお、ここでいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で求めたポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

【0021】

付加重合系ブロック共重合体（I）は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、構造単位（a）を構成するアルキルスチレンまたは構造単位（a）を構成するアルキルスチレンとビニル芳香族化合物の混合物、共役ジエン化合物を逐次重合させてブロック共重合体（すなわち、未水添の付加重合系ブロック共重合体（I））を形成する。

また、得られた該ブロック共重合体は、必要に応じてさらに水素添加される。かかる水素添加反応は、例えば、該ブロック共重合体をシクロヘキサンなどの飽和炭化水素系溶媒中で、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第8族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下で、通常、反応温度として20～100℃の範囲で、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができ、該ブロック共重合体の水素添加物（すなわち、水素添加されている付加重合系ブロック共重合体（I））を得ることができる。

【0022】

水素添加率は、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物に要求される物性に応じて適宜調整することができるが、耐熱性、耐候性および耐オゾン性を重視する場合、かかる付加重合系ブロック共重合体（I）を構成する重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素－炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。

なお、重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素－炭素二重結合の水素添加率は、ヨウ素価滴定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などの測定手段により水素添加反応前後における重合体ブロックB中の炭素－炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。

【0023】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するポリオレフィン樹脂（II）としては、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレンのような単独重合体；エチレン－プロペン共重合体、エチレン－1－ブテン共重合体、エチレン－1－ヘキセン共重合体、エチレン－1－ヘプテン共重合体、エチレン－1－オクテン共重合体、エチレン－4－メチル－1－ペンテン共重合体、エチレン－1－ノネン共重合体およびエチレン－1－デセン共重合体などのようなエチレン－ α －オレフィン共重合体；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸エステル共重合体およびこれらを実水マレイン酸などで変性した樹脂などが挙げられる。これらの中でも高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロペン共重合体、エチレン－ α －オレフィン共重合体を用いるのが好ましい。

【0024】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、付加重合系ブロック共重合体（I）とポリオレフィン系樹脂（II）が、質量比として、付加重合系ブロック共重合体（I）／ポリオレフィン系樹脂（II）＝90／10～1／99の割合で配合されていることが好ましく、80／20～20／80であることがより好ましく、

70/30~30/70であるのがさらに好ましい。ポリオレフィン系樹脂 (I I) の割合が、付加重合系ブロック共重合体 (I) とポリオレフィン系樹脂 (I I) の合計質量に対して10質量%未満であるか、または99質量%を超えた場合には、いずれも、柔軟性を付与しつつ、力学的強度、耐熱性、耐溶剤性のバランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物を得られない傾向となる。

【0025】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物において、構成成分である付加重合系ブロック共重合体 (I) の少なくとも重合体ブロックA部分を架橋するのに用いられる活性エネルギー線としては、粒子線、電磁波、およびこれらの組み合わせが挙げられる。粒子線としては電子線 (E B)、 α 線、電磁波としては紫外線 (U V)、可視光線、赤外線、 γ 線、X線などが挙げられる。これらの中でも、電子線 (E B) もしくは紫外線 (U V) が好ましい。

これらの活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線 (E B) の場合の加速電圧としては0.1~10 MeV、照射線量としては1~500 kGyの範囲が適当である。紫外線 (U V) の場合、その線源として放射波長が200 nm~450 nmのランプを好適に用いることができる。線源としては、電子線 (E B) の場合は、例えばタングステンフィラメントが挙げられ、紫外線 (U V) の場合は、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線用水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ジルコニウムランプなどが挙げられる。

【0026】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物において、構成成分である付加重合系ブロック共重合体 (I) の少なくとも重合体ブロックA部分を架橋させるために活性エネルギー線を照射する際には、重合体ブロックA部分に架橋が生成するほかにも、付加重合系ブロック共重合体 (I) の重合体ブロックB部分、ポリオレフィン系樹脂 (I I) にも一部架橋が生成し得る。しかしながら、これらの架橋が生成しても本発明の目的を何ら阻害するものではない。

【0027】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には必要に応じて、特に活性エネルギー線として紫外線 (U V) を用いる場合、光重合開始剤をさらに添加することがで

きる。使用できる光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチロールベンゾイン、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、 α -ターブチルベンゾインなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの光重合開始剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。光重合開始剤を添加する場合、そのポリオレフィン系樹脂組成物中の含有量に特に制限はないが、通常、付加重合系ブロック共重合体(I)とポリオレフィン系樹脂(II)の合計質量に対して0.01~5質量%の範囲であるのが好ましい。

【0028】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じて架橋助剤を添加することができる。使用できる架橋助剤にはトリアリルイソシアヌレート、N,N'-フェニレンビスマレイミド、エチレングリコールジアクリレート、プロパンジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ノナンジオールジアクリレートなどが挙げられる。

【0029】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じて軟化剤をさらに添加することができる。使用できる軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイルなどの石油系軟化剤、パラフィン、落花生油、ロジンなどの植物油系軟化剤などが挙げられる。これらの軟化剤は1種を単独で、或いは2種以上混合して用いることができる。軟化剤を添加する場合、その添加量は本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、付加重合系ブロック共重合体(I)100質量部に対して300質量部以下であり、100質量部以下であるのが好ましい。

【0030】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、充填効果、耐熱性付与、剛性補強などの改質を目的としてフィラーをさらに添加することができる。フィラーとしては、例えばタルク、ガラス繊維、マイカ、カオリン、酸化チタンタルク、クレ

一、ケイ酸カルシウム、ガラス、ガラス中空球、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウムアルミネート、水酸化カルシウム、ホウ酸亜鉛、ドーソナイト、ポリリン酸アンモニウム、ハイドロタルサイト類、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、活性炭、炭素中空球、チタン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、木粉、でんぷん、有機顔料、ポリスチレン、ポリパラメチルスチレン、ポリアミドなどが挙げられる。

【0031】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、他の添加剤、例えば、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤などをさらに添加してもよい。

【0032】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、柔軟性および流動性などの改質を目的として他のエラストマー、例えば天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴムおよびその水素添加物、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴムおよびその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、ポリイソプレン-イソブチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体やポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体またはそれらの水素添加物などのスチレン系エラストマーなどを配合することが可能である。

【0033】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物においては、本発明の趣旨を損なわない範囲で、耐熱性や耐溶剤性などのバランスをとる補強性樹脂として、比較的分子量の低い熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル

樹脂などを配合することが可能である。

【0034】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の調製方法は、例えば、通常の槽式混合機、高速攪拌機、密閉式ニーダー、インターナルミキサー、一軸押出機や二軸押出機などの押出機などを用いて、必要に応じて窒素雰囲気中で、通常、130℃～230℃の範囲で付加重合系ブロック共重合体（I）、ポリオレフィン系樹脂（II）、必要に応じて光重合開始剤、軟化剤、その他の任意添加成分を熔融混練して調製することができる。本発明で得られるポリオレフィン系樹脂組成物は、その用途、使用態様などに応じて適切な形態にしておくことができ、例えばブロック状、粒状、フレーク状、ペレット状、棒状、フィルム状、シート状などの形態において、それぞれ電線被覆、各種ケーブルの被覆、チューブ、フィルム、シート用途などに用いることができる。

【0035】

なお、上記混練中に無水マレイン酸および過酸化物（例えばジクミルパーオキシド、ジクミルペルオキシド、ジテブチルペルオキシド、2，5－ジメチル－2，5－ジ（テブチルペルオキシ）ヘキサンなど）をさらに添加することにより、付加重合系ブロック共重合体（I）およびポリエチレン系樹脂（II）の一方または両方が無水マレイン酸変性され、フィラー分散性および／またはポリアミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどの極性樹脂との複層成形性、接着特性などの特性がさらに付与されたポリエチレン系樹脂組成物を得ることもできる。

【0036】

上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物は、各種成形法、例えば、射出成形法（インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、ガスインジェクション成形法など）、押出成形法、インフレーション成形法、Tダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法などの成形法により成形、加工した後、活性エネルギー線を照射することで架橋を生成させることができる。

【0037】

このようにして成形および加工された成形品は、食品包装用フィルム、繊維包装用フィルムなどのフィルム、加工紙、電線被覆材、パイプ、シート、文具、食品容器、日用雑貨品などの用途に利用できる。

【0038】

また、上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物は、かかるポリオレフィン系樹脂組成物によって形成される層と、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレンなどの他のポリオレフィン系樹脂によって形成される層、さらに必要に応じて接着層などの他の層を設けて積層させることによって、柔軟性を有する積層体として使用することができる。

【0039】

さらに、上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物にロジン系樹脂、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂などの粘着付与樹脂を、該ポリオレフィン系樹脂組成物に対して好ましくは1～500質量部の範囲で添加して粘着性を付与し、得られた該組成物を例えばフィルムに成形して、接着性を有するフィルムとして使用することもできる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例などにより本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例では、次の方法により、得られたポリオレフィン系樹脂組成物の硬度、破断強度、破断伸度および耐溶剤性の評価を行った。

【0041】

1) 硬度

J I S K 6 2 5 3に記載された方法に従って測定した。すなわち、実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物より、シート状成形片(11cm×11cm×0.2cm)を作製し、A S T M D硬度計を用いて測定し、柔軟性の指標とした。

【0042】

2) 力学的強度

J I S K 6 2 5 1 に記載された方法に従って試験した。すなわち、実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物のシート成形物より、J I S

K 6 2 5 1 に規定されたダンベル状 5 号形の試験片を作製し、インストロン万能試験機を使用して、23℃および80℃の2種の条件下で、引張速度500 mm/minで引張試験を行い、破断強度(MPa)、破断伸度(%)を測定した。

【0043】

3) 変形温度

実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物のシート成形物より、J I S K 6 2 5 1 に規定されたダンベル状 6 号形の試験片を作製し、オープン中に72gの荷重をかけた状態で吊り下げ、3℃/minでオープン内を昇温し、試験片が100%伸びた時の温度を測定し、耐熱性の指標とした。

【0044】

4) トルエン抽出率

50mlスクリュウ管にトルエン30mlを入れ、その中に、予め質量を測定した引張試験用ダンベル試験片の一部(約0.3g)を入れた。振盪機を用いて25℃で12時間振盪した後、試験片を取り出して100℃、180分間減圧乾燥して、質量を測定した。得られた値から、下式に従ってトルエン抽出率を算出し、その結果を耐溶剤性の指標とした。

$$\text{トルエン抽出率}(\%) = 100 \times (A_0 - A_1) / A_0$$

但し、 A_0 : トルエン中で振盪させる前の試験片の質量(g)

A_1 : トルエン中で振盪し、乾燥させた後の試験片の質量(g)

【0045】

参考例 1

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン39kg、sec-ブチルリチウム(11質量%、シクロヘキサン溶液)180mlを加え、この溶液にp-メチルスチレンとスチレンの混合液(p-メチルスチレン/スチレン=50/50(質量比))1.32kgを30分かけて加えて50℃で60分間重合し、次にイ

ソブレンとブタジエンの混合物（イソブレン／ブタジエン＝50／50（質量比））10.7kgを60分かけて加えて50℃で90分間重合し、さらにp-メチルスチレンとスチレンの混合液（p-メチルスチレン／スチレン＝50／50（質量比））1.32kgを30分かけて加えて50℃で60分間重合することで、ポリ（p-メチルスチレン／スチレン）-ポリ（イソブレン／ブタジエン）-ポリ（p-メチルスチレン／スチレン）トリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体（I）-1と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体（I）-1の数平均分子量は94000であり、¹H-NMRによって測定した、p-メチルスチレンとスチレンを合わせた含有量は20質量%であった。

上記ブロック共重合体（I）-1を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液）56gにトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液）380gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行い、上記したポリ（p-メチルスチレン／スチレン）-ポリ（イソブレン／ブタジエン）-ポリ（p-メチルスチレン／スチレン）トリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体（I）-2と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）-2の数平均分子量は100000であり、¹H-NMRによって測定した、p-メチルスチレンとスチレンを合わせた含有量および水添率はそれぞれ19質量%、97%であった。

【0046】

参考例2

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン39kg、sec-ブチルリチウム（11質量%、シクロヘキサン溶液）180mlを加え、この溶液にスチレン1.32kgを30分かけて加えて50℃で30分間重合し、次にイソブレンとブタジエンの混合物（イソブレン／ブタジエン＝50／50（質量比））10.7kgを60分かけて加えて50℃で90分間重合し、さらにスチレン1.32kgを30分かけて加えて50℃で60分間重合することで、ポリスチレン-ポリ（イソブレン／ブタジエン）-ポリスチレントリブロック共重合体を含む反応

混合液（以下、これをブロック共重合体（I）－3と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）－3の数平均分子量は94000であり、 ^1H -NMRによって測定したスチレン含有量は20質量%であった。

上記ブロック共重合体（I）－3を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液）56gにトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液）380gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行い、上記したポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体（I）－4と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）－4の数平均分子量は100000であり、 ^1H -NMRによって測定したスチレン含有量および水添率はそれぞれ19質量%、97%であった。

【0047】

＜実施例1～4＞

参考例1で得られたブロック共重合体（I）－2とポリオレフィン系樹脂〔PE1：「ノバテックLD EH30」（商品名、日本ポリケム（株）社製、低密度ポリエチレン、MFR（190℃、2.16kg荷重）＝2.0g/10分）、PE2：「ウルトゼックス 1520L」（商品名、三井化学（株）社製、線状低密度ポリエチレン、MFR（190℃、2.16kg荷重）＝2.3g/10分）〕、および酸化防止剤を表1に示す配合（すべて質量部）で、二軸押出機にて200℃で熔融混練してポリオレフィン系樹脂組成物を作製した。得られたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、長さ15cm×幅15cm×厚さ0.1cmのシート状成形物を作成した後、電子線を加速電圧5.0MeVで200kGy照射した。このようにして得られたポリオレフィン系樹脂組成物のシートを用いて、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0048】

＜比較例1～4＞

実施例1～4において、ポリオレフィン系樹脂組成物よりシート状成形物を作成した後、電子線を照射しなかった以外は実施例1～4と同様にしてポリオレフ

イン系樹脂組成物のシートを作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0049】

〈比較例5～8〉

参考例2で得られたブロック共重合体(I)-4を用いて、実施例1～4と同様にしてポリオレフィン系樹脂組成物のシートを作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0050】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(I)付加重合系ポリ共重合体												
(I)-2	20	20	50	50	20	20	50	50	20	20	50	50
(I)-4												
(II)ポリオレフィン樹脂												
PE1	80		50		80		50		80		50	
PE2		80		50		80		50		80		50
酸化防止剤: Irganox1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬度 (Type D)	31	33	24	27	32	34	21	28	31	34	26	26
破断強度 (23℃, MPa)	25	32	26	33	16	31	32	33	23	29	28	32
破断伸度 (23℃, %)	530	570	510	540	570	590	540	500	550	570	580	580
破断強度 (80℃, MPa)	6.9	12	5.1	6.5	2.9	8.3	2.1	3.3	7.3	11	4.3	5.8
破断伸度 (80℃, %)	480	690	550	620	240	800	200	590	550	690	560	630
変形温度 (℃)	238	242	222	238	94	100	92	96	128	220	136	192
トルエン抽出率 (%)	0	0	0	5	16	14	34	31	0	0	7	7

Irganox1010: 商品名、チバ・スベシヤリティエーケミカルズ社製; ヒンダードフェノール系酸化防止剤

【0051】

表 1 の結果より、実施例 1 ～ 4 のポリオレフィン系樹脂組成物より得られる成形体は、活性エネルギー線を照射せず架橋をしていない比較例 1 ～ 4 に比べて力学的強度、耐熱性、耐溶剤性に優れていることがわかる。また、スチレン単位のみからなるブロックをハードセグメントとするブロック共重合体を用いた比較例 5 ～ 8 に比べ、高温下での強度、耐熱性、耐溶剤性に優れていることがわかる。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、柔軟性を有しつつ、さらに力学的強度、耐熱性、耐溶剤性のバランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性を有しつつ、力学的強度、耐熱性、耐溶剤性のバランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I）とポリオレフィン系樹脂（II）を含有してなり、成形後に活性エネルギー線によって架橋を行うことを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 7 5 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ